



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 222/10, 220/28, 220/30, G02B 1/04		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/02574
		(43) Date de publication internationale: 21 janvier 1999 (21.01.99)	
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01421 (22) Date de dépôt international: 3 juillet 1998 (03.07.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/08614 7 juillet 1997 (07.07.97) FR 97/09733 30 juillet 1997 (30.07.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147, rue de Paris, F-94227 Charenton Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): WIDAWSKI, Gilles [FR/FR]; 8, rue Pelée, F-75011 Paris (FR). CANO, Jean-Paul [FR/FR]; 17, rue Aristide Briand, F-94430 Chennevières-sur-Marne (FR). MAGNE, Jean-François [FR/NL]; Spaak Nes 16, NL-1862 AV Bergen (NL). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AU, CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: POLYMERISABLE MONOMER COMPOSITIONS, TRANSPARENT POLYMER SUBSTRATES, AND RESULTING OPTICAL AND OPHTHALMOLOGIC ARTICLES (54) Titre: COMPOSITIONS DE MONOMERES POLYMERISABLES, SUBSTRATS POLYMERES TRANSPARENTS, ET ARTICLES D'OPTIQUE ET OPHTALMIQUES OBTENUS			
$ \begin{array}{ccccccc} R^1 & & R' & & R_a & & R'' & & R^2 \\ & & & & & & & & \\ CH_2 = C & - & C & - & (OCH_2CH) & - & O & - & CH_2 - C & - & CH_2O & - & (CHCH_2O) & - & C & - & C = CH_2 \\ & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & O & & & & & & & & O & & & & O & & \end{array} \quad (I) $			
(57) Abstract <p>The invention concerns polymerisable monomer compositions, transparent polymer substrates, and resulting optical and ophthalmologic articles, comprising 30 to 100 % of monomers of formula: (I) in which: R¹, R², R' and R'' represent, independently of one another, a hydrogen atom or a methyl radical, R_a and R_b, identical or different, represent each a C₁-C₁₀ alkyl group, provided that R_a and R_b do not simultaneously represent a methyl group and m and n are whole numbers satisfying the relationship 2 ≤ m + n ≤ 20; 0 to 70 % of at least another polymerisable monomer (II) comprising one or several (meth)acrylate functions, different from monomer (I), such that a transparent substrate resulting from polymerisation of the composition has a glass transition temperature satisfying the relationship 70 °C ≤ T_g ≤ 110 °C; and at least a polymerisation priming system. The invention is applicable to the manufacture of optical and ophthalmologic articles.</p>			
(57) Abrégé <p>Les compositions selon l'invention comprennent 30 à 100 % d'un ou plusieurs monomères de formule (I), dans laquelle R¹, R², R' et R'' représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_a et R_b, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone, à la condition que R_a et R_b ne représentent pas simultanément un groupe méthyle et m et n sont des entiers satisfaisant à la relation 2 ≤ m + n ≤ 20; 0 à 70 % d'au moins un autre monomère polymérisable (II) comportant une ou plusieurs fonctions (méth)acrylate, différent du monomère (I), tel qu'un substrat transparent résultant de la polymérisation de la composition ait une température de transition vitreuse satisfaisant à la relation 70 °C ≤ T_g ≤ 110 °C; et au moins un système d'amorçage de la polymérisation. Application à la fabrication d'articles d'optique et ophtalmiques.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITIONS DE MONOMÈRES POLYMÉRISABLES,
SUBSTRATS POLYMÈRES TRANSPARENTS, ET ARTICLES
D'OPTIQUE ET OPHTALMIQUES OBTENUS

La présente invention concerne d'une manière générale des compositions de monomères polymérisables qui, après polymérisation, fournissent des substrats polymérisés transparents convenant particulièrement à la fabrication d'articles d'optique et ophtalmiques tels que des lentilles ou des verres de lunettes.

5 Plus particulièrement, la présente invention concerne de telles compositions de monomères polymérisables qui, après polymérisation, conduisent à des substrats transparents à indice de réfraction de valeur généralement inférieure à 1,54, de préférence inférieure à 1,52 et préférentiellement proche de 1,5, et de faible
10 masse volumique.

La présente invention concerne également les substrats obtenus par polymérisation des compositions de monomères polymérisables selon l'invention ainsi que les articles d'optique et ophtalmiques obtenus à partir de ces substrats.

15 Les articles d'optique et ophtalmiques doivent posséder l'ensemble de caractéristiques suivantes :

- une transparence élevée (transmission généralement supérieure à 85 % et de préférence supérieure ou égale à 90 %), avec une absence ou éventuellement une très faible diffusion de la lumière ;
- 20 • un nombre d'Abbe, élevé supérieur ou égal à 30, et de préférence supérieur ou égal à 35, afin d'éviter des aberrations chromatiques ;
- un faible indice de jaune et une absence de jaunissement au cours du temps ;
- 25 • une bonne résistance aux chocs et à l'abrasion ;

- une bonne aptitude aux traitements divers (dépôt de revêtement dur, anti-reflet, primaire anti-chocs ...), et en particulier une bonne aptitude à la coloration

- une bonne aptitude aux traitements de surfaçage et de débordage, sans que la géométrie globale du verre soit déformée au cours de ces opérations.

En outre, les compositions polymérisables pour la fabrication d'articles optiques et ophtalmiques doivent être également faciles à mettre en œuvre sur le plan industriel.

Il est également souhaitable que les compositions puissent être aisément et rapidement polymérisées, en particulier qu'elles puissent être polymérisées par des techniques de photopolymérisation ou des techniques mixtes de photopolymérisation et de polymérisation thermique permettant de réduire les temps de cycle de fabrication des articles.

Il est aussi souhaitable que les compositions polymérisables puissent être mises en œuvre dans des procédés de surmoulage.

Enfin, il est encore souhaitable que les compositions polymérisables et les substrats polymérisés obtenus soient aptes à une photochromatisation afin d'obtenir des articles d'optiques et ophtalmiques doués de propriétés photochromiques.

La présente invention a donc pour objet de fournir une composition de monomères polymérisables qui, après polymérisation, conduit à des substrats transparents répondant aux exigences ci-dessus.

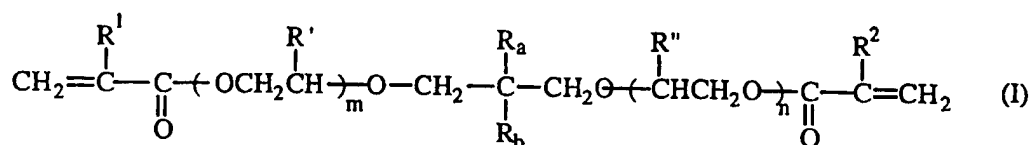
La présente invention a également pour objet les substrats transparents, en particulier des substrats ayant des propriétés photochromiques, obtenus par polymérisation par voie thermique, photochimique ou par une combinaison de ces deux voies, des compositions selon l'invention.

Enfin, la présente invention a également pour objet des articles d'optique et ophtalmiques, en particulier des substrats ayant des propriétés photochromiques, tels que des lentilles et des verres de lunettes obtenus à partir des substrats ci-dessus.

Selon l'invention, la composition de monomères

polymérisables comprend, par rapport au poids total des monomères polymérisables présents dans la composition :

- 30 à 100 % d'un ou plusieurs monomères (I) de formule :



dans laquelle R^1 , R^2 , R' et R'' représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_a et R_b , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone à la condition que R_a et R_b ne représentent pas simultanément un groupe méthyle et m et n sont des entiers satisfaisant à la relation $2 \leq m + n \leq 20$;

- 0 à 70 % d'au moins un autre monomère (II) polymérisable par voie radicalaire, différent du monomère (I), tel qu'un substrat transparent résultant de la polymérisation de la composition ait une température de transition vitreuse satisfaisant à la relation $70^\circ\text{C} \leq \text{Tg} \leq 110^\circ\text{C}$; et

- au moins un système d'amorçage de la polymérisation.

Le premier constituant important des compositions polymérisables selon l'invention est le (ou les) monomère(s) (I) répondant à la formule ci-dessus.

De préférence, dans la formule des monomères (I) ci-dessus, R^1 et R^2 représentent un groupe méthyle, et R_a et R_b représentent un groupe alkyle ayant 2 à 10 atomes de carbone. De préférence, R_a et R_b représentent un radical éthyle, propyle ou butyle. De préférence encore, R_a et R_b sont différents l'un de l'autre et en particulier, R_a et R_b représentent respectivement un groupe éthyle et un groupe butyle (n-butyle de préférence).

De préférence, m et n sont des entiers tels que $2 \leq m + n \leq 10$, mieux $2 \leq m + n \leq 5$.

Parmi les monomères (I) particulièrement recommandés dans les compositions selon l'invention, on peut citer les 2,2-dialkyl(C_2 -

C₁₀)-1,3-propanediol 2x-propoxylé di(méth)acrylate et les 2,2-dialkyl(C₂-C₁₀)-1,3-propanediol 2x-éthoxylé di(méth)acrylate.

Comme indiqué précédemment, les monomères (I) particulièrement recommandés sont les diméthacrylates et tout
5 particulièrement le composé 2-éthyl-2-n-butyl-1,3-propanediol 2x-propoxylé diméthacrylate (EBP 2PO DMA).

Des monomères (méth)acryliques (I) répondant à la formule ci-dessus, ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans le document WO-95/11219. Les monomères (I) des compositions de la
10 présente invention peuvent être préparés par le procédé décrit dans le document cité.

Brièvement, ces monomère (méth)acryliques (I) sont préparés par au moins deux étapes d'alcoxylation et d'acrylation. Initialement, le 2,2(dialkyl)-1,3-propanediol est alcoxylé par réaction avec l'oxyde
15 d'alkylène correspondant. Le produit résultant de l'alcoxylation est finalement estérifié avec l'acide acrylique et/ou méthacrylique pour obtenir le monomère (méth)acrylique voulu. On peut également, à la place de l'esterification directe par les acides (méth)acryliques utiliser une réaction de transesterification en utilisant les (méth)acrylates
20 correspondant. Pour plus de détails quant au procédé de préparation des monomères (méth)acryliques (I), on pourra se reporter au document WO-95/11219.

Le ou les monomères (I) représentent 30 à 100 % en poids des monomères polymérisables présents dans les compositions, de
25 préférence 30 à 70 % en poids, mieux de 40 à 70 % en poids.

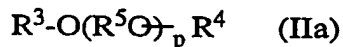
Le second constituant important des compositions polymérisables selon l'invention, qui peut être éventuellement présent dans ces compositions, est un monomère ou un mélange de monomères (II), différents des monomères (I), polymérisable par voie radicalaire.
30 Ces monomères polymérisables (II) doivent être tels que les substrats transparents résultant de la polymérisation des compositions polymérisables aient une température de transition vitreuse satisfaisant à la relation $70^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 110^{\circ}\text{C}$, de préférence $80^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 100^{\circ}\text{C}$.

Les monomères polymérisables (II) comportent en général
35 une ou plusieurs fonctions (méth)acrylate et/ou un ou plusieurs

groupes allyliques.

De préférence, ces monomères (II) comportent une, deux ou trois fonctions (méth)acrylate, mieux une ou deux fonctions (méth)acrylate ou un ou deux groupes allyliques ou encore un groupe allylique et une fonction (méth)acrylate. De préférence encore, les monomères polymérisables (II) comportent des fonctions méthacrylate, mieux deux fonctions méthacrylate, deux groupes allyliques ou un groupe allylique et une fonction (méth)acrylate.

Une première classe préférée des monomères polymérisables (II) comprend les monomères répondant à la formule :

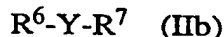


dans laquelle R^3 est un radical acryloyle ou méthacryloyle, R^4 est un atome d'hydrogène, un radical acryloyle, un radical méthacryloyle ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, R^5 est un groupe alkylène ayant 1 à 5 atomes de carbone et p est un entier de 2 à 50.

De préférence, R^3 et R^4 représentent des groupes méthacryloyles et R^5 est un groupe éthylène, propylène ou butylène, mieux un groupe éthylène ou propylène.

Parmi les monomères de formule (IIa), on peut citer les polyméthylène glycol mono et di(méth)acrylates, les polyéthylène glycol mono et di(méth)acrylates, les polypropylène glycol mono et di(méth)acrylates, les alcoxypolyméthylène glycol mono et di(méth)acrylates, les alcoxypolyéthylène glycol mono et di(méth)acrylates et les polyéthylène glycol polypropylène glycol mono et di(méth)acrylates. Ces monomères sont décrits entre autres dans le document US-A-5,583,191.

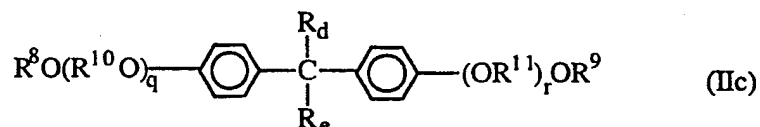
Une deuxième classe de monomères (II) convenant pour les compositions de la présente invention comprend les monomères répondant à la formule :



où R^6 et R^7 représentent un atome d'hydrogène, un groupe acryloyle ou un groupe méthacryloyle, l'un au moins de R^6 ou R^7 étant un groupe (méth)acryloyle, et Y est un radical alkylène ayant au moins 10 atomes de carbone. De préférence, R^6 et R^7 sont des groupes

méthacryloyle et Y est un groupe alkylène ayant 2 à 50 atomes de carbone.

Une troisième classe de monomères (II) convenant pour les compositions selon l'invention comprend les monomères répondant à la formule :



dans laquelle R^8 et R^9 représentent un atome d'hydrogène, un groupe acryloyle ou un groupe méthacryloyle, à la condition que l'un au moins de R^8 ou R^9 soit un groupe (méth)acryloyle, R_d et R_e représentent H ou CH_3 , R^{10} et R^{11} représentent un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_5$, et q et r sont tels que la valeur moyenne $\overline{q+r} \geq 2$.

De préférence, R^8 et R^9 sont des groupes méthacryloyle, R_d et R_e sont des groupes méthyle, R^{10} et R^{11} sont des groupes éthylène ou propylène et $4 \leq \overline{q+r} \leq 50$.

Une quatrième classe de monomères (II) utile dans la présente invention comprend les monomères allyliques, de préférence les monomères difonctionnels tels que les di(allylcarbonate) de poly(alkylène) glycol, et les monomères comportant une fonction (méth)acrylate et un groupe allylique, en particulier une fonction méthacrylate et un groupe allylique.

Parmi les di(allylcarbonate) de poly(alkylène) glycol convenant pour la présente invention, on peut citer le di(2-chloroallylcarbonate) d'éthylène glycol, le diallylcarbonate de diéthylène glycol, le diallylcarbonate de triéthylène glycol, le di(2-éthylallylcarbonate) de propylène glycol, le diallylcarbonate de dipropylène glycol, le di(2-éthylallylcarbonate) de triméthylène glycol et le diallylcarbonate de pentaméthylène glycol.

Le diallylcarbonate préféré est le diallylcarbonate de diéthylène glycol vendu sous la dénomination commerciale CR-39 Allyl Diglycol Carbonate par la société PPG INDUSTRIES INC.

Le monomère préféré comportant un groupe allylique et une

fonction méthacrylique est le méthacrylate d'allyle.

Parmi les monomères (II) particulièrement recommandés, on peut citer le tripropylèneglycol di(méth)acrylate, les polyéthylène glycol diméthacrylate (par exemple le polyéthylèneglycol 600-diméthacrylate), les polypropylène glycol diméthacrylate (par exemple le polypropylèneglycol 400-diméthacrylate), les bisphénol A alcoxylé diméthacrylate, en particulier les bisphénol A éthoxylé et propoxylé diméthacrylate (par exemple le bisphénol-A 5-éthoxylé diméthacrylate, le bisphénol-A 4,8-éthoxylé diméthacrylate et le bisphénol-A 30 éthoxylé diméthacrylate).

Parmi les monomères (II) monofonctionnels, on peut également citer les oligomères mono(méth)acrylate aromatiques, et parmi les monomères trifonctionnels, le tri(2-hydroxyéthyl)isocyanurate triacrylate, le triméthylol propane acrylate éthoxylé et le triméthylol propane acrylate propoxylé.

Une condition importante des compositions polymérisables selon l'invention est qu'elles conduisent à des substrats polymères transparents ayant une température de transition vitreuse telle que $70^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 110^{\circ}\text{C}$, de préférence, $80^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 100^{\circ}\text{C}$.

Lorsqu'il est présent, le monomère ou les monomères (II) doivent être tels que la composition polymérisable finale conduise à des substrats ayant une température de transition vitreuse satisfaisant à la relation ci-dessus. Le ou les monomères (II) lorsqu'ils sont présents dans la composition selon l'invention, représentent en général de 20 à 60 % en poids des monomères polymérisables de la composition.

De préférence, lorsque la valeur moyenne de $\overline{m + n}$ pour les monomères de formule (I) présents dans la composition selon l'invention est inférieure à environ 4 à 5, la proportion de monomères (II) est généralement comprise entre 35 et 60 % en poids par rapport au poids total des monomères polymérisables présents dans la composition et on utilisera des monomères (II) ayant des chaînes relativement plus longues, cependant que lorsque la valeur moyenne de $\overline{m + n}$ des monomères (I) est supérieure à environ 4 ou 5, le ou les monomères (II) représentent de préférence de 20 à 50 % en poids des

monomères polymérisables présents dans la composition et on utilisera des monomères ayant des longueurs de chaîne relativement plus courtes.

5 Pour des monomères de formule (I) dont la valeur moyenne est de l'ordre de 4 à 5, on utilise de 0 à 50 % en poids de monomères (II).

10 En outre, lorsque l'on souhaite obtenir une composition polymérisable pour la fabrication d'articles d'optique ou ophtalmiques ayant des propriétés photochromiques, il est souhaitable que la composition comprenne un ou plusieurs monomères (II) choisis parmi le groupe (A) de monomères à longue chaîne, ce groupe étant constitué des monomères suivants :

- les monomères de formule (IIa), dans laquelle p peut prendre les valeurs de 10 à 50 ;
- 15 - les monomères de formule (IIb) dans laquelle Y est un groupe alkylène de 10 à 50 atomes de carbone ; et
- les monomères de formule (IIc) pour lesquels $\overline{q + r} \geq 15$.

20 Ce ou ces monomères du groupe (A) représentent de préférence 5 à 15 % en poids des monomères copolymérisables de la composition.

Il est préférable que ces monomères à longues chaînes ne soient pas présents à une concentration trop élevée car ils abaisseraient trop notablement la valeur de Tg.

25 De préférence, pour l'obtention d'articles photochromiques, on utilisera un mélange de monomères (II) dont l'un au moins sera choisi parmi les monomères du groupe (A) et au moins un autre sera choisi parmi les monomères (II) de longueur de chaîne inférieure à celles des monomères du groupe (A).

30 Il est remarquable de constater que les polymères obtenus à partir des compositions polymérisables selon l'invention sont rendus photochromisables sans l'ajout de monomères spécifiques tels que les plastifiants non polymérisables du type polyéthylèneglycoldibenzoate, tels que décrits dans le document WO-95/10790. Il s'agit là d'un avantage particulièrement intéressant de l'invention car de tels
35 plastifiants non polymérisables posent des problèmes lors des

traitements ultérieurs des verres optiques (traitement sous vide, ...) qui sont donc évités dans le cas de l'invention.

Les compositions selon l'invention comprennent également un système d'amorçage de la polymérisation. Le système d'amorçage de polymérisation peut comporter un ou plusieurs agents d'amorçage de polymérisation thermique, ou photochimique ou encore, de préférence, un mélange d'agents d'amorçage de polymérisation thermique et photochimique. Ces agents d'amorçage sont bien connus dans la technique et on peut utiliser tout agent d'amorçage classique. Parmi les agents d'amorçage de polymérisation thermique utilisables dans la présente invention, on peut citer les peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxydicarbonate de cyclohexyle, et le peroxydicarbonate d'isopropyle.

Parmi les photoamorceurs, on peut citer en particulier l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine, la 1-hydroxycyclohexylephénylcétone, la 2,2-diméthoxy 1,2-diphényléthane 1-one, et les alkyles benzoyl éthers.

En général, les agents d'amorçage sont utilisés en proportion de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total des monomères polymérisables contenus dans la composition. Comme indiqué précédemment, de préférence encore, la composition comprend à la fois un agent d'amorçage de polymérisation thermique et un photoamorceur.

Les compositions polymérisables selon l'invention peuvent également comporter des additifs classiquement utilisés dans des compositions polymérisables pour le moulage d'articles d'optique ou ophtalmiques, en particulier des verres de lunettes et des lentilles, dans des proportions classiques, à savoir des inhibiteurs, des colorants, des absorbeurs UV, des parfums, des déodorants, des antioxydants, des agents anti-jaunissement et des composés photochromiques.

Pour obtenir des articles d'optique ou ophtalmiques ayant des propriétés photochromiques, on peut incorporer un ou plusieurs composés photochromiques par tout moyen connu. On peut soit directement incorporer le composé ou les composés photochromiques

sous forme de pigment dans la composition polymérisable ou encore incorporer le ou les matériaux photochromiques dans le substrat polymère obtenu à partir des compositions polymérisables par un procédé bien connu d'imbibation et de transfert thermique.

5 On peut utiliser tout composé photochromique classique tel que des spirooxazines et des chromènes.

 Dans les exemples suivants, sauf indication contraire, toutes les parties et pourcentages sont exprimés en poids, et les proportions des additifs, autres que les monomères polymérisables, sont exprimées
10 par rapport au poids total des monomères polymérisables de la composition.

Exemple comparatif A et exemple 1

 On a préparé les compositions polymérisables du Tableau I ci-dessous et on a coulé ces compositions entre deux moules plans
15 présentant un écartement de 2 mm, puis on les a prépolymérisées pendant 3 secondes dans un four de photopolymérisation statique IST. Le moule était placé verticalement entre deux lampes dont l'éclairement était ajusté à 70 milliwatts / cm². Ces compositions étaient ensuite polymérisées 10 minutes dans un four dynamique de
20 polymérisation UV assistée thermiquement à 120°C. Les moules ont été désassemblés et le substrat polymère biplan obtenu était recuit pendant deux heures à 60-120°C. Les propriétés physiques des substrats polymères sont également indiquées dans le Tableau I ci-dessous.

25

30

35

TABLEAU I

5		EXEMPLE COMPARATIF A	EXEMPLE 1
	<u>Monomères polymérisables</u>		
10	Néopentylglycol diméthacrylate EBP2PODMA	100 -	- 100
	<u>Additifs</u>		
15	Photoinitiateur CGI 1850 (CIBA)	0,1 %	0,1 %
	Absorbeur UV Cyasorb® UV 5411 (Cyanamid)	0,07 %	0,07 %
20	Indice n_d , 25°C	1,4983	1,4930
	Nombre d'Abbe	54	55
	Masse volumique, g/cm ³	1,18	1,07
	Retrait, %	11,3	8,9
25	Couleur	Jaune pâle	Incolore
	Tg, °C	145	108
	Reprise d'eau, %	1,7	0,6

30 Le matériau polymérisé obtenu à partir de la composition selon l'invention présente une plus faible masse volumique que le matériau de l'exemple comparatif A.

La composition de l'exemple 1 présente des propriétés photochromiques supérieures à celles de l'exemple comparatif A.

Exemples comparatifs B et C et exemples 2 à 5

On a réalisé les substrats polymères à partir de compositions polymérisables selon l'invention comme précédemment. Les compositions et les propriétés des substrats obtenus sont indiquées dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

	Exemple comparatif B	Exemple comparatif C	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5
EBP2PODMA	0	13	40	49	55	67
BPA5EODMA	24	22	20	14	18	17
PPG400DMA	76	65	40	37	27	16

Additifs

CGI1850 photoamorceur	0,11	0,12	0,13	0,15	0,155	0,16
UV5411 absorbeur UV	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
TPP antioxydant	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Propriétés

Indice, n_D , 25°C	1,4992	1,4993	1,5012	1,4975	1,5015	1,5023
Abbe	58	58	58	58	57	57
Masse volumique, g/cm ³	1,114	1,108	1,102	1,093	1,09	1,085
Colorabilité, Tv rouge, PS 20/10	22	29	32	35	40	45
Indice de jaune YI, 160/10	3,2	3,3	3,2	3,1	3,5	3,2
Essai d'insolation	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Transmission Tv %	90,7	91	91,1	92	91,5	91,5
Coupure UV, nm	375	375	375	375	375	375
reprise eau, %	1,6	1,6	1,5	1,2	1,1	0,8
Choc, 12/10, -2,00						
Test pratiqué sur un verre de 1,2 mm d'épaisseur centre	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Tg (maximum tg δ), °C	50	63	75	90	95	100
Dureté, MPa, 25°C	30	62	76	82	95	100
Résistance à l'abrasion (Bayer)	(1,51)	(1,45)	(1,25)	(1,11)	(1,0)	(0,9)

EBP2PODMA : 2-éthyl-2-butyl-1,3-propanediol 2x-propoxylé diméthacrylate

PPG400DMA : polypropylèneglycol 400 diméthacrylate

BPA5EODMA : Bisphénol-A 5-éthoxylé diméthacrylate

5 TPP : Triphénylphosphine (antioxydant)

Des résultats analogues ont été obtenus avec un système d'amorçage mixte UV et thermique. Le procédé de polymérisation comprend alors une prépolymérisation par les UV (ou prise en gel) de 3 secondes puis une polymérisation thermique dans une étuve à air 10 (1h, 120°C) et le catalyseur utilisé est le TBPEH (éthyl-2-peréthanoate de butyl tertiaire) fourni par la société SPQ.

Les compositions 2 à 4 fournissent un excellent compromis entre les différentes propriétés. Dans tous les cas, les masses volumiques des substrats polymérisés obtenus sont très inférieures à 15 celles du matériau de référence bas indice, CR39® (1,32), commercialisé par la société PPG Industries.

Les matériaux polymérisés obtenus à partir des compositions B et C sont déformés lors d'une opération de surfaçage.

Exemples 6 à 12

20 On a préparé et polymérisé comme précédemment, les compositions indiquées dans le Tableau III ci-dessous. Les propriétés des matériaux sont également données dans le Tableau III.

25

30

35

TABLEAU III

	6	7	8	9	10	11	12
EBP2PODMA	80	60	60	60	60	60	60
D101			30				
PPG400DMA		30			20	20	
SR344				30			
DCPMA							30
CN131	20	10					5
SR368			10	10			5
CD501					20		
CD502						20	

Additifs

% CGI1850	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
% UV5411	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
% TPP	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Propriétés

Indice, n_D , 25°C	1,504	1,49	1,52	1,49	1,49	1,49	1,49
Abbe	57	58	55	58	57	57	58
Masse volumique, g/cm ³	1,09	1,1	1,1	1,09	1,09	1,09	1,08
colorabilité Tv rouge, PS 20/10	41,3	44	39	35	40	35	32
Tg, °C	92	80	88	82	91	92,5	101

Monomères monofonctionnels :

- oligomère monoacrylate aromatique CN131 - Cray Valley

Monomères difonctionnels :

- Bisphénol A diméthacrylate diéthoxylé D101 Akzo

- Polyéthylène glycol 400 diacrylate SR344 Sartomer

- Dicyclopentadiène diméthacrylate DCPMA - Shin Nakamura

Monomères trifonctionnels :

- tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate triacrylate SR368 Sartomer

- Triméthylolpropane acrylate éthoxylé CD502 Sartomer

- Triméthylolpropane acrylate propoxylé CD501 Sartomer

Exemple comparatif D et exemples 13 à 16

On a préparé et polymérisé comme précédemment, les compositions indiquées dans le Tableau IV ci-après.

On a incorporé dans les substrats polymérisés obtenus des composés photochromiques (formulation T4-Gray de la société

Transitions Optical) par imbibation avec deux conditions d'imbibation à savoir :

- (a) 3 heures à 135°C, et
- (b) 6 heures à 140°C.

5 A titre de comparaison, on a également imbibé dans les conditions (a) un substrat CR-407 du commerce (polymère acrylique aromatique $n_D = 1,55$, $T_g = 88^\circ\text{C}$).

On a déterminé la cinétique photochromique des substrats polymérisés imbibés à une température de 30°C.

10 Les substrats étaient irradiés pendant 15 minutes dans une cellule thermostatée à l'air, avec un rayonnement UV de 365 nm, 10W/m² et 53.4 klux.

La décoloration a été effectuée dans le noir.

Les résultats sont donnés dans le Tableau V.

15

TABLEAU IV

	Exemple comparatif D	Exemple 13	Exemple 14	Exemple 15
20	NPG2PODMA	100	-	-
	EBP2PODMA	-	100	50
	PPG400DMA	-	-	10
	BPA4,8EODMA	-	-	30
	BPA30EODMA	-	-	9
	PEG600DMA	-	-	9
	MBOL	-	-	1
25	amorceur CGI 1850	0,15	0,15	0,15
	absorbeur UV UV5411	0,07	0,07	0,07
	Indice de réfraction			
	n_D	-	-	1,5
	Abbe	-	-	57
	$T_g^\circ\text{C}$	119	108	90
				86

30

NPG2PODMA : Néopentylglycol 2x-propoxylé diméthacrylate

PPG400DMA: Polypropylèneglycol 400 diméthacrylate

BPA4,8EODMA: Bisphénol A 4,8-éthoxylé diméthacrylate

BPA30EODMA : Bisphénol A 30-éthoxylé diméthacrylate

35

PEG600DMA : Polyéthylèneglycol 600 diméthacrylate

MBOL : Méthylbuténol (agent anti-jaune)

TABLEAU V

	Transmission %		Temps de décoloration	
	0 minute	15 minutes	t 1/2(s)	t 3/4(s)
Comparatif D (a)	91,2	41,9	122	662
Comparatif D (b)	90,4	35,9	151	874
Exemple 13 (a)	90,7	30,9	66	324
Exemple 13 (b)	90	30,8	65	310
Exemple 14 (a)	88,3	23,4	34	116
Exemple 14 (b)	87,6	25,7	35	135
Exemple 15 (a)	89,2	25,5	56	219
Exemple 15 (b)	88	24,7	59	300
CR 407 (a)	84	26	34	121

La composition de l'exemple 14 présente des propriétés photochromiques supérieures ou comparables à celles du substrat CR407®.

Un autre aspect important des compositions polymérisables selon l'invention est qu'elles se prêtent bien à la fabrication d'articles d'optique et ophtalmiques tels que des lentilles par la technique de surmoulage. Une technique de fabrication de lentilles par surmoulage sur la surface avant d'une préforme est décrite entre autre dans les documents US-A-5,531,940, US-5 372 755 et US-5 288 221.

La réalisation d'articles photochromiques par surmoulage est exposée plus particulièrement dans le document US-5 531 940.

Brièvement, cette technique de surmoulage consiste à couler une composition polymérisable en un verre organique de qualité optique dans l'intervalle ménagé entre un moule et la surface avant d'une préforme de lentille en verre organique de qualité optique et à polymériser la composition coulée pour former un revêtement polymérisé adhérent sur la surface de la lentille. La préforme de lentille peut être finie ou semi-finie et la surface revêtue de la préforme peut être éventuellement dépolie. Il est également possible d'effectuer le surmoulage sur la surface arrière de la lentille d'une préforme.

Pour mettre en évidence l'aptitude au surmoulage des compositions selon l'invention on a coulé entre la surface arrière d'une

préforme de lentille de 2mm d'épaisseur en différents verres organiques (y compris en un verre organique obtenu à partir d'une composition selon l'invention) et un moule en matériau inorganique des compositions photo-polymérisables selon l'invention et selon l'art
 5 antérieur. On a polymérisé ces compositions coulées par irradiation UV (entre deux lampes à mercure 70 mw/cm²) pendant 60 secondes. Les produits obtenus sont ensuite démoulés et fracturés avec un marteau. La couche polymérisée est considérée comme adhérent à la
 10 préforme si les morceaux ne présentent pas de rupture adhésive à l'interface entre la couche et la préforme. Les compositions sont données ci-après et les résultats récapitulés dans le tableau VI.

COMPOSITION 1 (selon l'invention)

	EBP2PODMA	50
15	PPG 400 DMA	19
	BPA 4,8 EODMA	30
	MBOL	1
	CGI 1850	0,1
	UV 5411	0,07

20

COMPOSITION 2 (classique)

	Tripropylèneglycol diméthacrylate (TPGDMA)	37,4
	PPG 400 DMA	48,5
	D 121	14,1
25	TPP	0,2
	CGI 1850	0,10

Les préformes de lentilles ont été obtenues en coulant dans un moule la composition choisie et en effectuant une
 30 prépolymérisation par voie photochimique de 3 secondes sous UV 70 mW/cm² suivi d'une polymérisation thermique à 120°C pendant 10 minutes. Après démoulage, on effectue un recuit de 2 heures à 120°C.

35

TABLEAU VI

5	Préforme de lentille		Composition de surmoulage	Adhérence
	Composition	Face arrière dépolie		
	2	non	2	non
	2	oui	2	non
	2	oui	CR39 (diéthylène-glycol bis(allyl carbonate))	non
10	2	oui	BPA polyéthoxylé DMA	non
	1	non	2	oui
	1	non	1	oui
	1	non	BPA polyéthoxylé DMA	oui

15 TPGDMA : Tripropylèneglycoldiméthacrylate
 EBP2PODMA : 2-éthyl-2-butyl-1,3propanediol 2x-propoxylé diméthacrylate

20 BPA polyéthoxylé DMA : Bisphénol A polyéthoxylé diméthacrylate (Des compositions polymérisables à base de ces monomères sont décrites dans FR-A-2 699 541)

CR39® : Composition à base de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) commercialisée par PPG Industries.

Les propriétés physiques des substrats polymères ont été déterminées comme indiqué ci-après.

25 L'indice de jaune a été mesuré selon la norme ASTM D 1925-63.

La résistance à l'abrasion Bayer a été déterminée selon la norme ASTM F 735-81.

30 La résistance au choc a été déterminée selon le test FDA américain (essai de la chute de bille) dans lequel on laisse tomber sur une lentille, une bille de 16g d'une hauteur de 1,27 m correspondant à une énergie de 200 mJ.

OK signifie que le verre est intact après le choc.

35 L'essai d'insolation consiste à soumettre des lentilles pendant 200 heures à une insolation dans les mêmes conditions avec un

appareil SUNTEST HANAU émettant un rayonnement de 24,4 w/m² dans le domaine spectral de 300-400 nm et à mesurer l'indice de jaune (YI) avant et après irradiation. Le test est considéré comme positif (OK) si la différence de YI est inférieure ou égale à 1.

5 Mesure de la colorabilité

La mesure donnée est la valeur de la transmission mesurée dans le visible d'un verre de 2 mm d'épaisseur centre coloré par trempage dans un bain aqueux à 94°C dans lequel est dispersé un pigment rouge "disperse Red 13" de la société Eastman Kodak.

10 La mesure de la Tg est effectuée par DMA (Analyse mécanique dynamique) sur une éprouvette de 5,2 cm x 1 cm x 2 mm (épaisseur) plane.

L'essai est effectué en flexion 3 points.

Tg correspond au maximum du rapport

15

$$\frac{E''}{E'} \frac{(\text{module de perte})}{(\text{module de conservation})}.$$

20 L'essai de reprise d'eau consiste à placer un morceau de lentille dans une étuve pendant 12 heures à 50°C. On pèse ensuite l'échantillon (mesure de la masse initiale) puis on l'immerge dans de l'eau distillée à 50°C, à pression atmosphérique pendant 12 heures.

Au bout des 12 heures on retire l'échantillon, on l'essuie et on le pèse (masse après immersion).

25 La valeur pour la reprise d'eau est donnée par :

$$\text{Reprise d'eau} = \frac{\text{masse après immersion} - \text{masse initiale}}{\text{masse initiale}} \times 100$$

30 Les valeurs de dureté ont été mesurées au moyen d'un Microduromètre FISCHER équipé d'une pointe BERGOVITCH sur une lentille plane de 1,6 mm d'épaisseur.

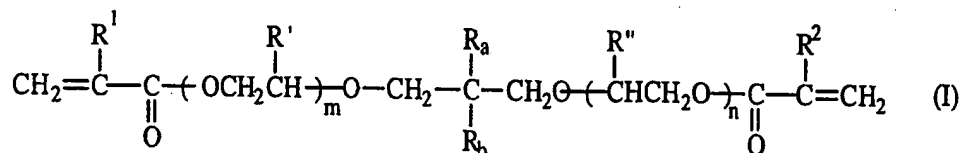
D'une manière générale, sauf indication contraire, tous les essais ont été effectués sur des échantillons de 2 mm d'épaisseur.

35

REVENDICATIONS

1. Composition de monomères polymérisables, caractérisée en ce qu'elle comprend, par rapport au poids total des monomères polymérisables présents dans la composition :

- 30 à 100 % d'un ou plusieurs monomères (I) de formule :



dans laquelle R^1 , R^2 , R' et R'' représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_a et R_b , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone à la condition que R_a et R_b ne représentent pas simultanément un groupe méthyle et m et n sont des entiers satisfaisant à la relation $2 \leq m + n \leq 20$;

- 0 à 70 % d'au moins un autre monomère polymérisable (II) par voie radicalaire, différent du monomère (I), tel qu'un substrat transparent résultant de la polymérisation de la composition ait une température de transition vitreuse satisfaisant à la relation $70^\circ\text{C} \leq \text{Tg} \leq 110^\circ\text{C}$; et

- au moins un système d'amorçage de la polymérisation.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les monomères (II) comportent une ou plusieurs fonctions (méth)acrylate et/ou un ou plusieurs groupes allyliques, de préférence deux fonctions méthacrylate, deux groupes allyliques ou une fonction méthacrylate et un groupe allylique.

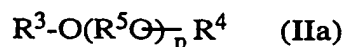
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que R_a et R_b représentent un groupe alkyle en C_2 à C_6 , de préférence éthyle, propyle ou butyle.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que R^1 et R^2 sont des groupes CH_3 .

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère (I) est le 2-éthyl-2-n-butyl-1,3-propanediol 2x-propoxylé diméthacrylate.

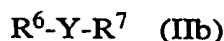
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le (ou les) monomère(s) (II) est (sont) choisi(s) parmi :

a) les monomères de formule



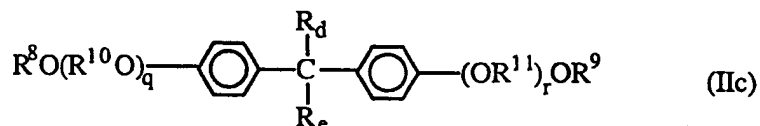
dans laquelle R^3 est un radical (méth)acryloyle, R^4 est H, un radical (méth)acryloyle ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, R^5 est un groupe alkylène en C_1-C_5 et p est un entier de 2 à 50 ;

b) les monomères de formule :



où R^6 et R^7 représentent H, un groupe acryloyle ou un groupe (méth)acryloyle, l'un au moins de R^6 ou R^7 étant un groupe (méth)acryloyle, et Y est un radical alkylène ayant de 2 à 50 atomes de carbone ;

c) les monomères de formule :



dans laquelle R^8 et R^9 représentent un atome d'hydrogène, un groupe acryloyle ou un groupe méthacryloyle, à la condition que l'un au moins de R^8 ou R^9 soit un groupe (méth)acryloyle, R_d et R_e représentent H ou CH_3 , R^{10} et R^{11} représentent un groupe alkylène en C_1-C_5 , et q et r sont tels que $q + r \geq 2$; et

d) les di(allylcarbonate) de poly(alkylène) glycol et les monomères comportant une fonction méthacrylate et un groupe allylique.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que les monomères (IIa) sont choisis parmi les polyméthylène glycol mono et di(méth)acrylate, les polyéthylène glycol mono et

di(méth)acrylate, les polypropylène glycol mono et di(méth)acrylate, les alcoxy polyméthylène glycol mono et di(méth)acrylate, les alcoxy polyéthylène glycol mono et di(méth)acrylate, les alcoxy polypropylène glycol mono et di(méth)acrylate et les polyéthylène glycol polypropylène glycol mono et di(méth)acrylate.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que dans la formule (IIc), R_d et R_e représentent CH_3 et R^{10} et R^{11} sont des groupes éthylène ou propylène.

9. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs monomères (II) choisis parmi le groupe (A) de monomères à longues chaînes, ce groupe (A) étant constitué :

- des monomères de formule (IIa), dans laquelle p peut prendre les valeurs de 10 à 50 ;

- des monomères de formule (IIb) dans laquelle Y est un groupe alkylène de 10 à 50 atomes de carbone ; et

- des monomères de formule (IIc) pour lesquels $\overline{q + r} \geq 15$.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le ou les monomères du groupe (A) représentent 5 à 15 % en poids des monomères copolymérisables de la composition.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le ou les monomère (II) sont choisis parmi le polypropylène glycol 400 diméthacrylate, le polyéthylèneglycol 600-diméthacrylate, le bisphénol A diéthoxy diméthacrylate, le bisphénol A 5-éthoxylé diméthacrylate, le bisphénol-A 4,8-éthoxylé diméthacrylate, le bisphénol-A 30 éthoxylé diméthacrylate, l'oligomère monoacrylate aromatique, le dicyclopentadiène diméthacrylate, le tri(2-hydroxyéthyl)isocyanurate triacrylate, le triméthylolpropane acrylate éthoxylé, le triméthylolpropane acrylate propoxylé, le di(allylcarbonate) de diéthylène glycol et le méthacrylate d'allyle.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le système d'amorçage de polymérisation comprend un ou plusieurs amorceurs thermiques, un ou plusieurs photoamorceurs ou un mélange d'un ou plusieurs amorceurs

thermiques et d'un ou plusieurs photoamorceurs.

13. Substrat polymère transparent obtenu par polymérisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

5 14. Article d'optique ou ophtalmique comprenant un substrat polymère selon la revendication 13.

15. Article d'optique ou ophtalmique selon la revendication 13, caractérisé en ce que le substrat polymère est surmoulé sur une surface d'une préforme en verre organique transparent.

10 16. Article d'optique ou ophtalmique selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce qu'un pigment photochromique est incorporé dans le substrat qui le constitue en tout ou partie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/FR 98/01421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F222/10 C08F220/28 C08F220/30 G02B1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 11219 A (PERSTORP AB ;SOERENSEN KENT (SE)) 27 April 1995 cited in the application see claims 5-7	1
Y	US 5 583 191 A (KAWAI TOSHIYASU ET AL) 10 December 1996 cited in the application see the whole document	1-16
A	FR 2 699 541 A (ESSILOR INT) 24 June 1994 cited in the application see the whole document	1-16
Y	EP 0 691 550 A (TOKUYAMA CORP) 10 January 1996 see the whole document	1-16
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 1998

Date of mailing of the international search report

12/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/FR 98/01421

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 378 144 A (CIBA GEIGY AG) 18 July 1990 see page 2, line 1 - page 4, line 41; claims ---	1-16
A	EP 0 376 254 A (MITSUBISHI RAYON CO) 4 July 1990 see page 2, line 52 - page 7, line 17; claims -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01421

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9511219 A	27-04-1995	AU 8007994 A	08-05-1995
US 5583191 A	10-12-1996	CN 1109480 A	04-10-1995
		DE 69406258 D	20-11-1997
		DE 69406258 T	12-02-1998
		EP 0661307 A	05-07-1995
		JP 8106001 A	23-04-1996
		JP 8104721 A	23-04-1996
		US 5663264 A	02-09-1997
FR 2699541 A	24-06-1994	AU 665473 B	04-01-1996
		AU 5254893 A	07-07-1994
		BR 9305174 A	26-07-1994
		CA 2112000 A	23-06-1994
		DE 69313997 D	23-10-1997
		DE 69313997 T	19-02-1998
		DK 605293 T	14-04-1998
		EP 0605293 A	06-07-1994
		ES 2106991 T	16-11-1997
		JP 7238120 A	12-09-1995
		US 5442022 A	15-08-1995
		US 5545828 A	13-08-1996
		US 5702825 A	30-12-1997
EP 0691550 A	10-01-1996	JP 8020615 A	23-01-1996
		AU 692257 B	04-06-1998
		AU 2480195 A	18-01-1996
		US 5556931 A	17-09-1996
EP 0378144 A	18-07-1990	CA 2007295 A	10-07-1990
		DE 69017477 D	13-04-1995
		DE 69017477 T	20-07-1995
		ES 2068922 T	01-05-1995
		JP 2228312 A	11-09-1990
EP 0376254 A	04-07-1990	JP 3135501 A	10-06-1991
		US 5015524 A	14-05-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 98/01421

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08F222/10 C08F220/28 C08F220/30 G02B1/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 95 11219 A (PERSTORP AB ; SOERENSEN KENT (SE)) 27 avril 1995 cité dans la demande voir revendications 5-7	1
Y	US 5 583 191 A (KAWAI TOSHIYASU ET AL) 10 décembre 1996 cité dans la demande voir le document en entier	1-16
A	FR 2 699 541 A (ESSILOR INT) 24 juin 1994 cité dans la demande voir le document en entier	1-16
Y	EP 0 691 550 A (TOKUYAMA CORP) 10 janvier 1996 voir le document en entier	1-16

---/---

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 octobre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/10/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kaumann, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 98/01421

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 378 144 A (CIBA GEIGY AG) 18 juillet 1990 voir page 2, ligne 1 - page 4, ligne 41; revendications ---	1-16
A	EP 0 376 254 A (MITSUBISHI RAYON CO) 4 juillet 1990 voir page 2, ligne 52 - page 7, ligne 17; revendications -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No
PCT/FR 98/01421

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9511219 A	27-04-1995	AU 8007994 A	08-05-1995
US 5583191 A	10-12-1996	CN 1109480 A	04-10-1995
		DE 69406258 D	20-11-1997
		DE 69406258 T	12-02-1998
		EP 0661307 A	05-07-1995
		JP 8106001 A	23-04-1996
		JP 8104721 A	23-04-1996
		US 5663264 A	02-09-1997
FR 2699541 A	24-06-1994	AU 665473 B	04-01-1996
		AU 5254893 A	07-07-1994
		BR 9305174 A	26-07-1994
		CA 2112000 A	23-06-1994
		DE 69313997 D	23-10-1997
		DE 69313997 T	19-02-1998
		DK 605293 T	14-04-1998
		EP 0605293 A	06-07-1994
		ES 2106991 T	16-11-1997
		JP 7238120 A	12-09-1995
		US 5442022 A	15-08-1995
		US 5545828 A	13-08-1996
		US 5702825 A	30-12-1997
EP 0691550 A	10-01-1996	JP 8020615 A	23-01-1996
		AU 692257 B	04-06-1998
		AU 2480195 A	18-01-1996
		US 5556931 A	17-09-1996
EP 0378144 A	18-07-1990	CA 2007295 A	10-07-1990
		DE 69017477 D	13-04-1995
		DE 69017477 T	20-07-1995
		ES 2068922 T	01-05-1995
		JP 2228312 A	11-09-1990
EP 0376254 A	04-07-1990	JP 3135501 A	10-06-1991
		US 5015524 A	14-05-1991